防 衛 庁 規 格

NDS
K 4825

発射薬耐用命数推定試験方法 目次

制 定 平成 13.12.20

1. 適用範囲 …… 1

2. 引用規格 …… 1

3. 用語の定義 …… 1

4. 試験の種類 …… 1

5. 試験方法 …… 2
5.1 性能耐用命数 …… 2
5.1.1 爆発熱量試験 …… 2
5.1.1.1 適用範囲 …… 2
5.1.1.2 装置及び器具 …… 2
5.1.1.3 操作 …… 2
5.1.1.4 計算 …… 3
5.1.1.5 データの取扱い …… 3
5.2 安全耐用命数 …… 4
5.2.1 安定剤残量定量試験 …… 4
5.2.1.1 適用範囲 …… 4
5.2.1.2 試料 …… 4
5.2.1.3 試薬 …… 4
5.2.1.4 装置及び器具 …… 4
5.2.1.5 操作 …… 4
5.2.1.6 測定 …… 5
5.2.1.7 定量 …… 5
5.2.2 微少熱量計試験 …… 6
5.2.2.1 適用範囲 …… 6
5.2.2.2 試料 …… 6
5.2.2.3 装置及び附属装置 …… 6
5.2.2.4 測定 …… 7
5.2.2.5 計算 …… 7

5.2.3 化学発光試験 …… 7
5.2.3.1 適用範囲 …… 7
5.2.3.2 試料 …… 7
5.2.3.3 装置及び附属装置 …… 8
5.2.3.4 測定 …… 9
5.2.3.5 計算 …… 10

解説 …… 11

防 衛 庁 規 格

NDS
K 4825

発射薬耐用命数推定試験方法

制 定 平成 13.12.20

1． 適用範囲 この規格は，発射薬の性能及び安全耐用命数を推定する上で必要な試験方法について規定する。

2． 引用規格 次に掲げる規格は，この規格に引用されることによって，この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は，その最新版を適用する。

JIS K 2279 原油および石油製品-発熱量試験方法および計算による推定方法
JIS M 8814 石炭類およびコークス類-発熱量測定方法
JIS K 0124 高速液体クロマトグラフ分析方法通則
JIS Z 8402 測定方法及び測定結果の正確さ（真度及び精度）
NDS K 4816-101 溶剤抽出物試験方法
NDS Y 0001 弾薬用語

3．用語の定義 この規格で用いる主な用語の定義は，NDS Y 0001によるほか，次による。

a) **燃焼熱量** 試料に過剰の酸素を与えて完全燃焼させたときに発生する熱量。

b) **爆発熱量** 雰囲気ガスとして窒素やアルゴンなどの不活性ガスを使用し，試料が自分自身で内包している酸素のみを用いて燃焼するときに発生する熱量。

c) **化学発光** 化学反応によって生じる熱エネルギーによって，電子が一段階以上高いエネルギー準位に励起され，それらのエネルギー準位から基底状態へ失活する際に放出される発光現象で近紫外から赤外領域の幅広い発光スペクトルを示す。

d) **暗電流** 光電子増倍管に光があたらないときに流れる電流でダークとも呼ばれる。

4．試験の種類 この規格で規定する試験は，**表1**に示すとおりとする。

表1

種 類	試 験 項 目
性 能 耐 用 命 数	爆発熱量試験
安 全 耐 用 命 数	安定剤残量定量試験，微少熱量計試験，化学発光試験

5. 試験方法

5.1 性能耐用命数

5.1.1 爆発熱量試験

5.1.1.1 適用範囲 この試験は，発射薬の爆発熱量試験方法について規定する。

5.1.1.2 装置及び器具

図 1 に試料燃焼用ボンブ（以下ボンブという）を，**図 2** に断熱熱量計の構成例を示す。

a) **ボンブ** 爆発熱量測定に用いるボンブは，十分な耐圧を有するもので，試料皿を保持できる構造で，点火線を取り付ける端子およびガス導入口を備えたもの。試料皿は燃焼温度に耐え，腐食性を有しないものを用いる。

b) **断熱熱量計** 爆発熱量測定に使用する断熱熱量計は，一般的に一定量の水が入った内槽にボンブを設置し，空気槽を介して外槽で囲まれている構造を有する。試料の燃焼により内槽の水温が上昇すると，内槽温度に追従して外槽に注水することにより外槽温度が内槽温度と同一になるように制御される。ただし，水を使用せず，ボンブに直接感熱センサを取り付け，温度上昇を測定する方式の断熱熱量計を用いても良い。

c) **窒素** 99.99Vol%以上の純度の窒素ガスを用いるものとする。

d) **酸素** JIS K 2279 あるいは JIS M 8814 に規定されるもの。

e) **安息香酸** JIS K 2279 あるいは JIS M 8814 に規定されるもの。

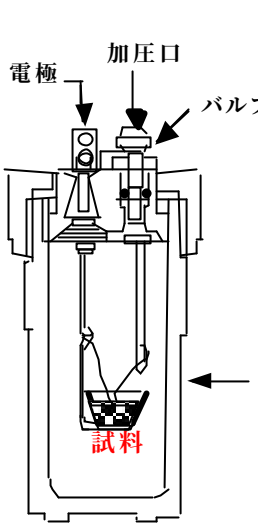


図 1 試料燃焼用ボンブの概略図

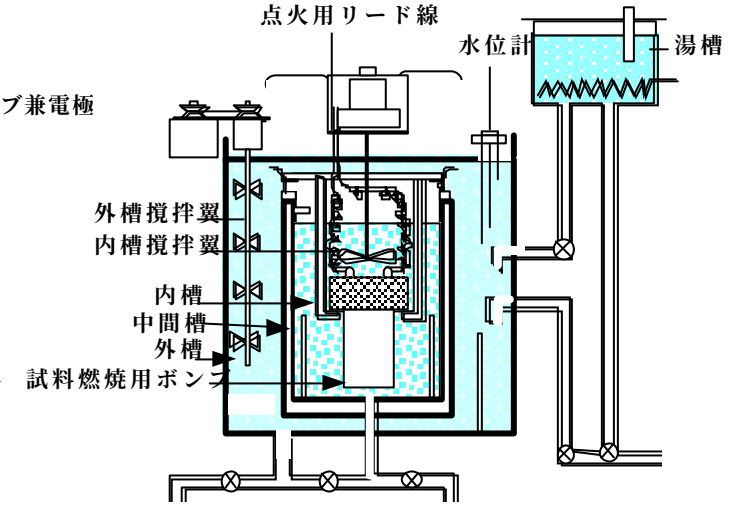


図 2 断熱熱量計の構成図

5.1.1.3 操作

a) **試料**

1) 試料量は，試料皿に試料が入る量および熱量計の測定範囲に留意して決定する。

2) 試料に点火線（ニッケル線，鉄線など）を金属製の試料皿に触れたり，点火線同士が接触してショートしないように設置する。点火線が試料に接触し，燃焼反応が確

実に開始されるようにする。粉状試料の場合は試料中に点火線を埋め込む。包紙で試料を包む場合は，包紙に点火線を巻き付ける。包紙には通常，雁皮紙を用いる。単孔及び多孔に成形されている発射薬の場合は試料中央の穴に点火線を通す。

3) 残存酸素の影響を避けるため，ボンブを窒素で約 2MPa に加圧したのちにボンブ中のガスを大気中に放出する操作を 2 回繰り返す。最後に窒素で約 2.6MPa に加圧する。

備考） 通常のボンブは加圧方向に O-リングが設計されているので，ボンブを真空にして酸素残存量を低減する方法は適当ではない。

b) **熱量測定** **図 2** のようにボンブを熱量計にセットし，外槽水と内槽水の温度差が 0.1℃以内となった後に点火する。点火後，内槽温度上昇を記録する。通常この操作は自動的に行われるが，精密温度計の変化を読み取って点火し温度変化を測定してもよい。

c) **熱量計の熱当量の測定** 安息香酸 1.0g から 1.2g を 1mg まで正しくはかり取り，酸素 2.5MPa から 3.0MPa 雰囲気で測定を行う。内槽水の温度上昇測定結果と安息香酸の純発熱量から装置の熱当量を求める。詳細は JIS K 2279 及び JIS M 8814 による。

5.1.1.4 計算 発熱量は，次の式によって算出する。

$$H = \frac{(T ? W ? e)}{S}$$

H : 発熱量(J/g)

T : 内槽水の温度上昇 (K)

W : 安息香酸の燃焼から求めた内槽水の熱容量と熱量計の熱当量を加えたもの (J/K)

e : 点火線，雁皮紙などの発熱量補正値 (J)

S : 試料の質量 (g)

5.1.1.5 データの取扱い 各データについて次の事項を記録する。

a) 測定年月日および測定者名

b) 測定機器の製造者および形式番号

c) 燃焼用ボンブの番号（複数のボンブを使用している場合）

d) 試料名

e) 試料重量

f) 測定時の基準温度

g) ボンブ内雰囲気ガスの種類

h) 測定時のボンブ内圧力

i) 測定時間に対する発熱量

5.2　安全耐用命数

5.2.1 安定剤残量定量試験

5.2.1.1　適用範囲　この規格は，安定剤（ジフェニルアミン，エチルセントラリット，アカルダイトII等）の定量試験方法について規定する。

5.2.1.2　試料　０.１ｍｇまで正しくはかった約１ｇの粉砕試料を用いる。

5.2.1.3　試薬

a)　溶離液用有機溶媒(1)

b)　測定する物質の標準物質(2)

注(1) 高速液体クロマトグラフ(ＨＰＬＣ)用溶媒が望ましい。

注(2) 原則として試薬を用いること。

5.2.1.4　装置及び器具

a)　高速液体クロマトグラフ（ＨＰＬＣ）(3)

b)　カラム(4)

c)　全量フラスコ　　１００ml，１０００ml

d)　スターラー（磁気回転かく拌器）

e)　かくはん（攪拌）子

f)　マイクロシリンジ(5)

g)　メンブランフィルター（孔径０.４５μm以下）(6)

注(3) JIS K 0124 の 4.に合致し，検出器に紫外吸光光度検出器を備えたものであること。

(4) JIS K 0124 の 6.1 に規定されるもので，分析目的に応じた性能を有するものを使用する。

(5) オートサンプラを使用する場合は必要ない。

(6) 固体成分がある場合に使用する。

5.2.1.5　操作

a)　**試料溶液の前処理**　抽出法又は溶解法のいずれかに従って試料を調整する。

1)　**抽出法**

1.1)　NDS K 4816-101 に従って試料を抽出し，抽出溶剤を蒸発させて抽出物を乾燥する。

1.2)　乾燥抽出物を溶媒を用いて１０－１５mlに溶解し，１００ml全量フラスコに移す。

2)　**溶解法**

2.1)　試料を１０００ml全量フラスコに入れ，約５００mlの溶媒を加え，かくはん（攪拌）子を入れる。

2.2)　ふたをして試料が完全に溶解するまで，かくはん子でかくはんする。

b)　測定用試料溶液(7)の準備

1)　5.2.1.5 a)で調整したものと同じ溶媒を用いて標線まで希釈する。ただし全操作は厳密に一定条件のもとで行うこと。

2)　試料溶液に固形成分がある場合は，あらかじめ孔径０.４５μm以下のメンブランフィルターによって除去する。

注(7) カラムに悪影響を及ぼす物質が存在する場合は，あらかじめこれを除去すること。

c)　標準溶液の準備

1)　仕様書等により発射薬試料の安定剤の公称含量（%）を確認する。

2)　安定剤の公称含量（%）を挟む標準溶液を，３または４段階の濃度で作製する。調整は標準物質を１００ｍｌ全量フラスコに注入して０.１ｍｇまで正しくひょう量し，溶媒で標線まで希釈する。全操作は厳密に一定条件のもとで行うこと。

d) 溶離液の作製

1)　必要に応じて有機溶媒を別の有機溶媒や蒸留水を用いて混合する。

2)　混合した溶離液を脱気する。

e)　測定準備

1)　高速液体クロマトグラフを機器取扱説明書の指示に従って調整する。

2)　測定条件は分離能（Ｒｓ）が１.５以上になるように設定する。

測定条件の一例を以下に示す。

例：	測定波長	２２０ｎｍ
	溶離液	アセトニトリル：蒸留水＝３：２
	流量	０.８ｍｌ／ｍｉｎ
	カラム	逆相C_{18}
	カラム温度	４０℃
	注入量	５μｌ

5.2.1.6　測定

a)　マイクロシリンジを使用し，試料導入装置から速やかに試料を導入する。またオートサンプラを使用する場合は，適切な諸条件を設定し試料を導入する。

b)　同様に標準溶液を導入する。この時，全測定操作は厳密に一定条件のもとで行う。

5.2.1.7　定量　定量は絶対検量線法で行う。

a)　検量線の作成

1)　測定で記録されたクロマトグラフからピーク面積を算出する。(8)(9)(10)

2)　標準溶液の被検成分の量を横軸に，そのピーク面積を縦軸にして図３に示すような検量線を作成する。

3)　被検成分のピーク面積（y）から検量線によって被検成分の量（x）を求め試料中の

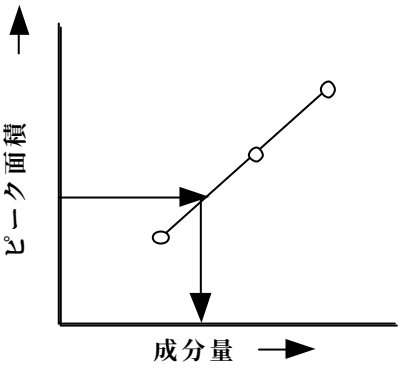


図３　絶対検量線法による成分の定量

濃度を算出する。試料溶液中の被検成分量（x）は以下のような一次関数で求めてもよい。

$$x = \frac{|y - b|}{a}$$

ここに　x：被検成分の量（g）

y：被検成分のピーク面積(cm²)

a：検量線の傾き(cm²/g)

b：検量線の切片(cm²)

注(8)　ピーク面積の代わりにピーク高さを用いてもよい。JIS K 0124 の 9.2 参照。

(9)　データ処理装置でピーク面積を算出する場合は，定量に必要な全ての操作が行えるものであること。

(10)　ピーク面積の算出にあたっては，ピークの形状に合わせて適切な基線を引かねばならない。（JIS K 0124 の 9.3 参照。）

b)　計算

5.2.1.7 a)で求めた被検成分の量(x)を用いて測定目的物質の含有量C(%)を求める。

$$C = \frac{x}{w} \times 100$$

ここに，C：測定目的物質の含有量（%）

x：被検成分の量（g）

w：試料の質量（g）

5.2.2　微少熱量計試験

5.2.2.1　適用範囲　この規格は，発射薬の自然分解に伴う微少な発熱量を測定する試験方法について規定する。

5.2.2.2　試料　1mgまで正しくはかった発射薬試料を用いる。試験に先立って試料の寸法を計測するものとする。

5.2.2.3　装置及び附属装置

a)　**装置の構成**　微少発熱量測定装置は，温度制御部，加熱炉部，発熱量検出部，データ処理部，表示記録部から構成される。**図4**に，装置の基本構成を示す。

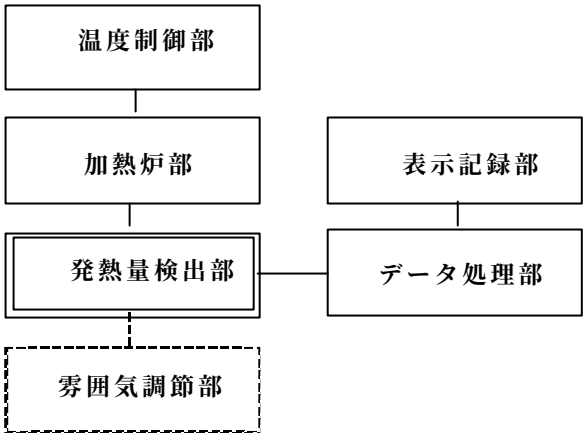


図4　微少発熱量測定装置の構成図

b) **附属装置**

1) **試料容器** 試料容器は耐酸性のもの，すなわち，ガラスやステンレスを用いることが望ましい。ハステロイCは劣化した発射薬から発生する硝酸と反応するおそれがあるので，セル材料の触媒効果及び耐腐食性を予備試験で確認して用いること。

2) **冷却水循環装置** 機器取扱説明書の指示に従って調整する。

3) **基準物質** 基準物質は液体試料の場合はウンデカン($C_{11}H_{24}$)を，また，固体試料の場合はα-アルミナを試料と同重量用いるものとする。その他の基準物質も用いることができる。

5.2.2.4 測定

a) 冷却水循環装置の電源を入れ設定温度に達するまで待つ。

b) 微少発熱量測定装置の電源を投入し，安定するまで待つ。

c) 試験用試料を 0.1mg まで正確にひょう量して，試料容器に充填する。

d) 基準試料を試験用試料とほぼ同量とし，基準容器に充填する。

e) 試料容器及び基準容器を装置内に導入する。

f) 測定温度サイクル条件値（昇温速度，測定温度，定温時間，降温速度，最終設定温度）を設定し，測定を開始する。設定の詳細は，装置の取扱説明書による。

5.2.2.5 計算

発熱速度の計算は装置の取扱説明書によるものとする。

5.2.3 化学発光試験

5.2.3.1 適用範囲

この規格は，発射薬の劣化の程度と酸素の影響を知るために行う化学発光試験について規定する。

5.2.3.2 試料

１ｍｇまで正しくはかった約２ｇから２０ｇの発射薬試料を用いる。単孔や多孔の発射薬グレインは，すべて長さ方向を横向きにする。

5.2.3.3　装置及び附属装置

a)　**装置の構成**　化学発光測定装置（Chemiluminescence Analyzer）は，**図５**を例として示すように主として高感度光電子増倍管，冷却装置，加熱試料室，データ処理及び出力機器からなる。試料部は**図６**を例として示すように引き出し式であり，ガスの出入口，試料室カバー，試料室及び試料室加熱器とから構成される。

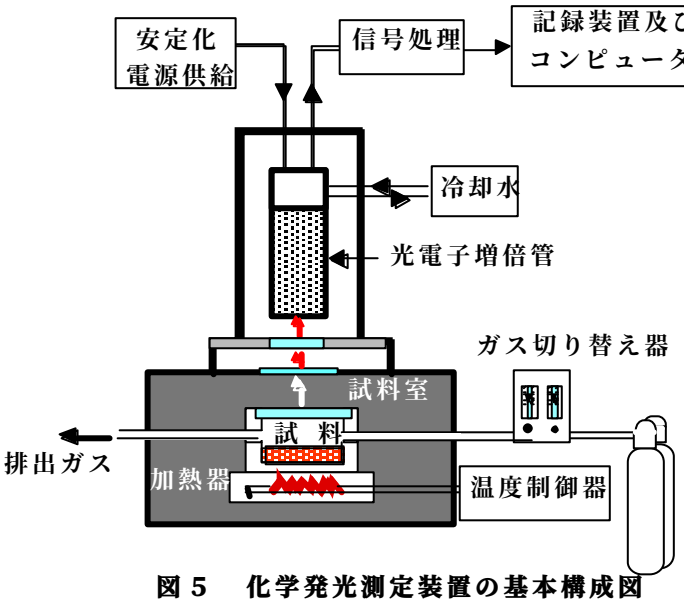


図５　化学発光測定装置の基本構成図

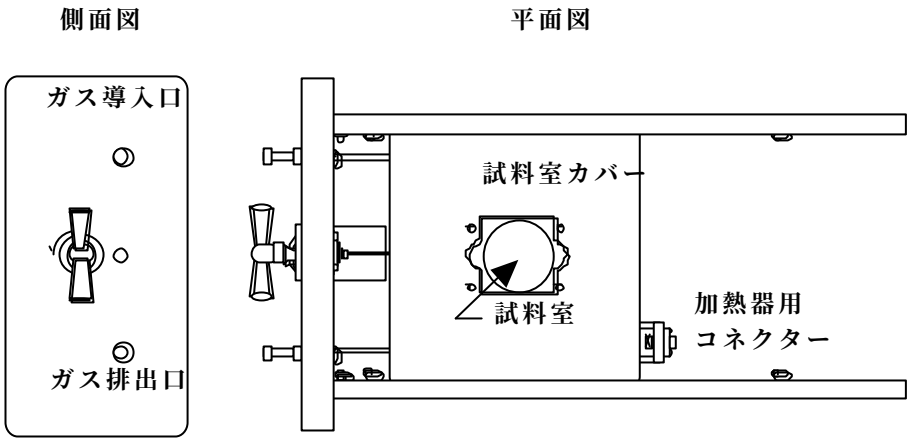


図６　化学発光測定装置の試料部の構成図

b)　**附属装置**

1)　**試料容器**　内径約 50㎜，高さ約 10㎜で，ステンレス（SUS304）製を用いる。他の耐食性を有し化学発光を示さない容器も用いることができる。

2)　**冷却水循環装置**　(11)（12）(13)　0℃まで冷却でき，設定温度付近において± 0.1℃に

設定できる能力を有するものとする。なお，高感度光電子増倍管の冷却に水冷を必要としない化学発光測定装置に対しては，冷却水循環装置を必要としない。

注(11) 循環水の温度設定を下げすぎると冷却水配管系に結露が生じるので，設定温度は5℃位とするのが望ましい。

(12) 循環水には蒸留水を使用するが，アルコールを20%位の割合で混入すると長期間清潔に保つことができる。

(13) ラジエター部分には塵が付きやすいので，定期的に掃除機等でカバーをはずして吸引除去すること。

C) **装置の設置環境** 化学発光測定装置本体の設置環境は，約10℃から30℃の温度範囲で直射日光が入らないこと，振動や電磁波の影響を受けないこと，塵・化学物質の浮遊がなく湿度65%以下で水道設備が備わっていることが望ましい。光電子増倍管の冷却水循環装置は，風通しのよい場所が望ましい。

5.2.3.4 測定

a) 測定準備と暗電流の測定

1) 冷却水循環装置の作動と冷却水の循環が適切に行われているかを確認する。

2) 試料室内が空であることを確認する。

3) 試料室に空のセルを入れ，試料セルカバーを確実に閉じる(14)。その後に断熱を目的とする試料室カバーをかぶせ，試料室を装置内に送り込み，ロックする。

4) 冷却水循環装置の温度が下がりはじめたら光電子増倍管のスイッチを入れる。試料室の温度制御器の温度は室温以下に設定しておく。

5) 化学発光測定装置の制御器のスイッチを押し，制御器と本体を接続させる。化学発光測定装置の起動法の詳細は装置の取扱説明書による。

6) 光電子増倍管が安定するまで約1時間待つ。空の試料セルのみを使い，暗電流の測定を行う。サンプリング時間は10秒から60秒の範囲に設定し，少なくとも1時間の測定を行う。

注(14) 上蓋を閉じた際にO-リングが変形しないように，シリコングリースを全体に均一に塗布する。

b) 測定操作(15)

1) 試料セルに試料が全体にほぼ均一に分散するように入れる。

2) 試料セルをセットし，試料セルカバーを取り付け，その後に断熱を目的とする試料室カバーをかぶせ，試料室を装置内に送り込み，ロックする。

3) ガス気流中で測定する場合は，試料室のセットが完了してからガスを流す。ガス流量は通常約60ml/分とし，5分間以上ガスの置換を行う。

4) 測定を開始して，直ちに所要の温度まで温度制御器で温度を上げる。測定のサンプリング時間は通常30秒で良いが，発光強度の強いものはサンプリング時間を短くし，発光強度の弱いものではサンプリング時間を長くする。

5) 測定は通常1時間か2時間でよいが，測定最後の10分間はシャッターを閉じて暗電流の測定を行う。

6) 測定終了後は温度設定値を室温以下とし，発射薬が安全な温度（約60℃以下）まで下がるのを待って試料室を引き出し，注意深く試料セルを取り出して次の測定準備をする。

注(15)測定作業中は手袋の着用が必要である。これはセル及びその他の装置に手の油を付着させないためと，熱い試料セルカバーや試料室カバーによる火傷を予防する上で必要なことである。手袋の材質は，繊維の付着をさけるため革の手袋が望ましい。

5.2.3.5 計算

化学発光強度は，原理的に試料の表面積に比例するため，同一形状の発射薬の場合は絶対値を比較できるが，異なる形状のものの比較はできない。

測定された発光強度は光電子増倍管の暗電流（ダーク）を含んでいる。従って真の発光強度は，発光強度の測定値からダークレベルを差し引いた値で，通常は**図7**のようにカウント(c)/秒の単位で表す。

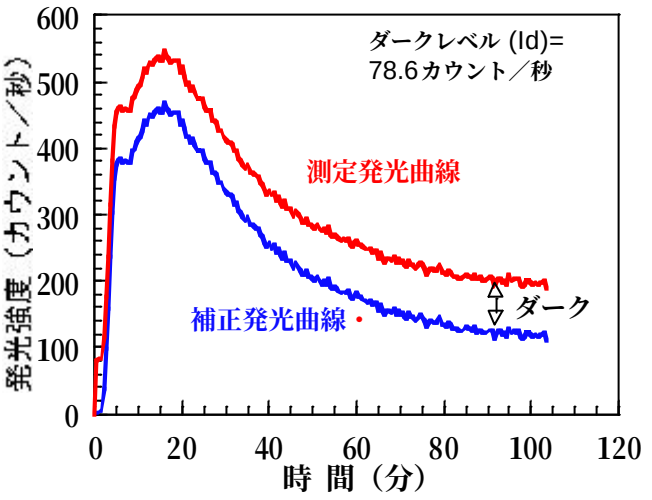


図7 測定発光曲線と，測定発光曲線からダークレベルを引いた補正発光曲線

ＮＤＳ Ｋ 4825

発射薬耐用命数推定試験方法　解説

この解説は，本体に規定した事柄及びこれに関連した事柄を説明するもので，規格の一部ではない。

１．　制定の趣旨及び経緯　発射薬の耐用命数とは、貯蔵中の経年変化よる発射薬の性能及び安定度の低下が、許容範囲を超える年数と定義できる。発射薬耐用命数推定試験方法とは、発射薬の製造直後及び貯蔵中において対象となる発射薬が試験以後どの程度の年数まで所要の性能もしくは安定性を維持しえるかを推定する試験方法である。発射薬の耐用命数推定に該当する試験法は防衛庁規格においては制定されていなかった。しかしながら，近年の諸外国において発射薬の劣化による自然発火事故防止及び性能が低下し不要となった発射薬が火薬庫内に蓄積され新規に製造される発射薬の貯蔵を妨げる問題を解決するため、ライフサイクルと呼ばれる発射薬の製造―貯蔵―消費・廃棄過程を考慮した研究が重要視されている。防衛庁においても発射薬の劣化による自然発火事故防止及び性能が低下した発射薬を速やかに廃棄するため、貯蔵中の発射薬の耐用命数を簡便に推定する試験方法の研究を行い、成果を基に本規格原案を作成した。本規格に記述した試験方法による結果から、発射薬が試験後耐用限界に達するまでの年数を推定することが可能となり、発射薬の廃棄及び補充に関する計画の効率化を図ることが可能となる。本規格の作成に当たっては，防衛庁技術研究本部 第１研究所 第 1 部 弾薬第４研究室が，平成 2 年度より実施してきた火薬類エージングの研究及び平成 9 年度より実施してきた火薬類のライフサイクルの研究の成果を活用を，分析技術の高精度化・迅速化に関する新技法を考慮して、発射薬の耐用命数推定に関する試験方法の規格原案を作成した。

２．　試験の種類　本規格では，発射薬の耐用命数については、2 種類の耐用命数（安全耐用命数及び性能耐用命数）について推定が行える試験方法について記述した。安全耐用命数とは，発射薬貯蔵中の経年変化による自然発火の危険性の尺度を表し，性能耐用命数とは，貯蔵中の経年変化により当初の設計性能を満足しえなくなる尺度となる。

３．　試験方法　性能耐用命数のうち，爆発熱量試験は，シングルベース発射薬及びダブルベース発射薬において，実験室での爆発熱量測定結果と野外射撃試験結果との間に良好な相関関係が得られたことから採用した。

安全耐用命数のうち，安定剤残量定量試験は，高速液体クロマトグラフ分析方法が品質管理等を行う手段として日常業務に広く活用されており，安定剤の残量測定に高速液体クロマトグラフを使用する方法が要望されていた。平成８年に制定されたニトログリセリン

試験方法では，高速液体クロマトグラフによる分析方法が記述されており，同種の分析方法を発射薬の安全耐用命数推定試験方法としても採用した。

安全耐用命数のうち，微少発熱量試験は，最近諸外国（仏国，米国等）で採用されてきている試験方法であり，貯蔵温度に近い領域での発熱速度の評価可能であることを確認できたため採用した。

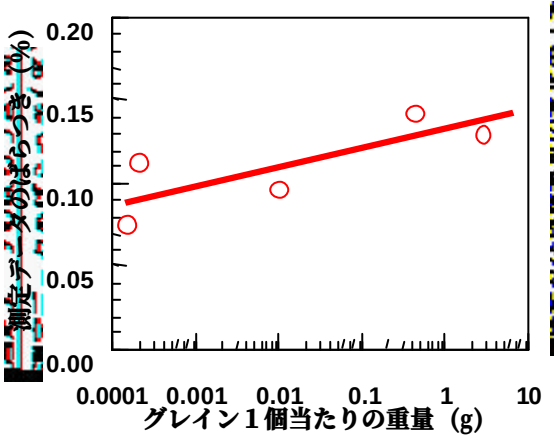
安全耐用命数のうち，化学発光試験は，多くの化学製品のエージング評価に用いられてきている試験方法であり，発射薬から発生する経年に伴う微少な化学変化の評価が可能であることが確認できたため採用した。

４．試験データ

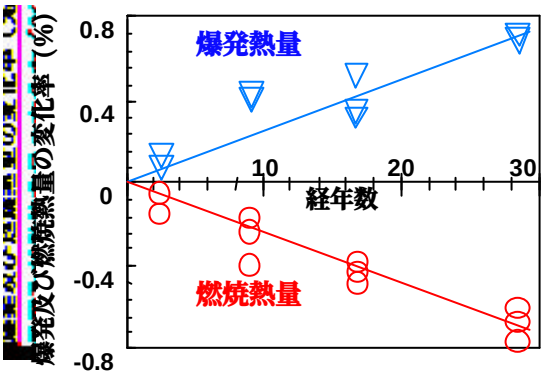
４．１　爆発熱量測定結果

a)　**発射薬サイズの爆発熱量測定値への影響**　爆発熱量の測定値に及ぼすグレインサイズの影響をシングルベース発射薬について測定した。**解説図 1** に発射薬グレイン一個あたりの重量が約 0.1㎎（紛状）から約 3g（７孔管状）までの５種類について測定データのばらつきを示す。測定データのばらつきはグレインサイズが大きくなるとわずかに増大した。

b)　**発射薬の爆発熱量と燃焼熱量の経年変化**　経年したシングルベース発射薬の爆発熱量および燃焼熱量の測定例を，未経年の試料の値を基準とした変化率で表したものを**解説図２**に示す。シングルベース発射薬では経年に伴って爆発熱量は増大するが，燃焼熱量は逆に経年に伴って減少した。



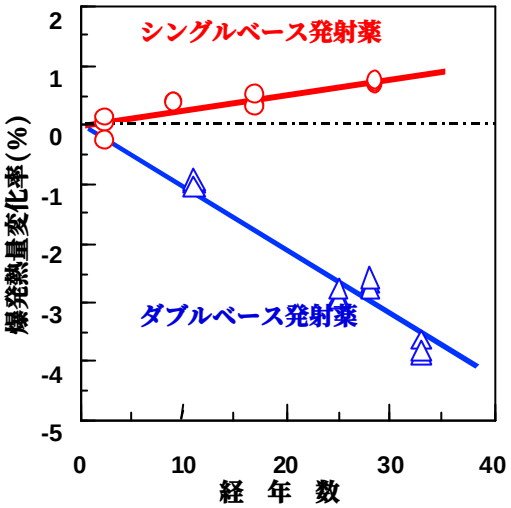
解説図１発射薬のグレインサイズとデータのばらつき



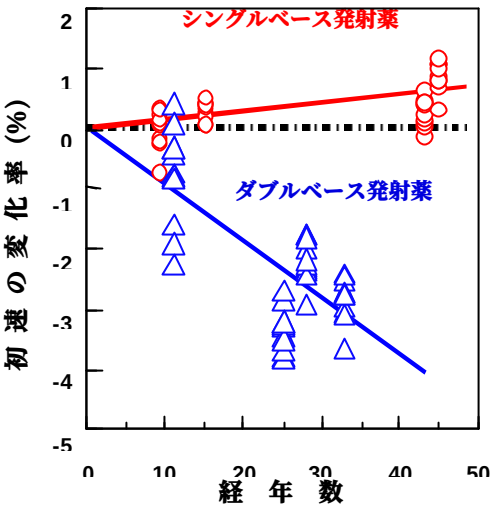
解説図２　シングルベース発射薬の経年に伴う燃焼熱量及び爆発熱量の変化

c)　**発射薬のエネルギーの経年変化と射撃試験結果**　シングルベースおよびダブルベース発射薬の爆発熱量の経年変化を**解説図 3** に示す。

シングルベース発射薬は経年に伴ってわずかながら爆発熱量が増加し，ダブルベース発射薬では反対に爆発熱量が大きく減少した。経年発射薬を用いた射撃試験の結果は**解説図４**に示すように弾丸の初速は，シングルベース発射薬では経年に伴ってわずかに増加し，ダブルベース発射薬では大きく減少した。このことから爆発熱量測定が発射薬の性能の経年変化の評価法として有用であることが確認されている。



解説図３　シングルベース及びダブルベース発射薬の経年に伴う爆発熱量の変化の比較



解説図４　経年発射薬の射撃試験結果

d)　参考文献

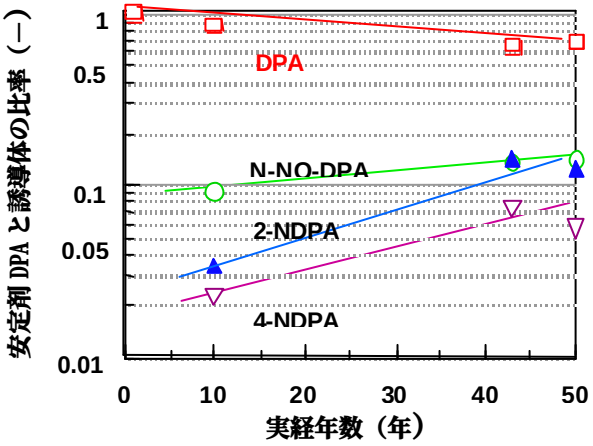
1)　木村「弾火薬の安全寿命と性能寿命(その３)」Vol.18，No．12，防衛技術ジャーナル（平成 10 年 12 月）

2)　森田，木村“火薬類のライフサイクルの研究（第２報）発射薬の爆発熱量の測定結果と射撃試験結果の比較”防衛庁技術研究本部技報第６７１７号（2000，5）

４．２　安定剤残量測定結果

a)　結果の一例

解説図５にシングルベース発射薬の経年に伴う安定剤（ジフェニルアミン：DPA）の減少と DPA 誘導体の生成を示す。DPA は経年に伴い指数関数的に減衰し，誘導体が増加している。



解説図５　シングルベース発射薬の安定剤(DPA)の経年に伴う減少と DPA 誘導体の生成

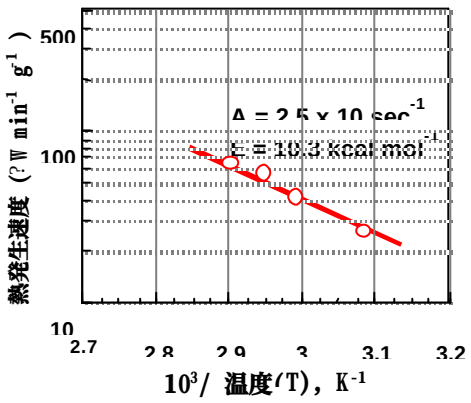
b)　参考文献

1)　木村「弾火薬の安全寿命と性能寿命（その１）」Vol.18，No．11，　pp．4-9，防衛技術ジャーナル（1998．11）

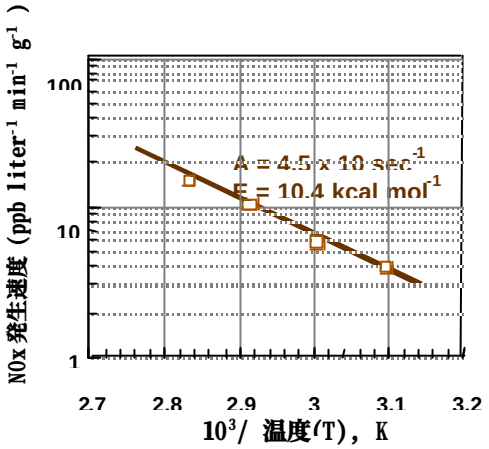
2) 秋元「高速液体クロマトグラフによる発射薬成分分析法の検討」火薬学会誌，Vol.55，No．3， pp．114-121（1994）

４．３　微少発熱量測定結果

a) **結果の一例**　**解説図６**に 50℃から 70℃の温度範囲で測定した，ニトロセルロース（窒素量：12.6 重量%)の単位質量当たりの熱発生速度を絶対温度の逆数にプロット（アレニウス・プロット）した結果を示す。このプロットから得られた分解速度の活性化エネルギーは 10.3 kcal/mol であった。**解説図７**にニトロセルロースから分解に伴い発生する窒素酸化物（NOx）の発生速度を同様にプロットした。この図から，NOx 発生の活性化エネルギーは 10.4 kcal/mol と求められ，微少熱量計で求めた熱発生速度の活性化エネルギーの値と良好に一致している。発熱の原因は火薬の分解に伴い発生する酸化性ガスである NOx によるといわれてきたが，両者の一致は，これを証明するものである。



解説図６　熱発生速度の温度依存から求めたニトロセルロースの分解速度パラメータ
（A:前指数因子；E: 活性化エネルギー）



解説図７　NOx 発生速度の温度依存から求めたニトロセルロースの分解速度パラメータ
（A:前指数因子；E: 活性化エネルギー）

b) **参考文献**

1) 木村「弾火薬の安全寿命と性能寿命(その１）」pp．14，防衛技術ジャーナル（平成 10 年 10 月）

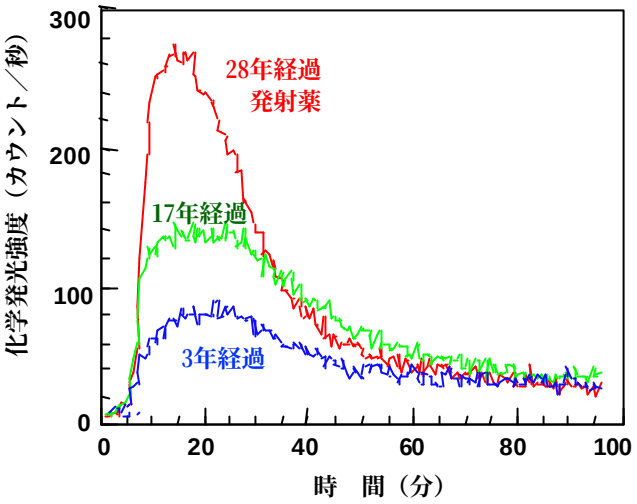
2) 木村「弾火薬の安全寿命と性能寿命(その２）」pp．10，防衛技術ジャーナル（平成 10 年 11 月）

3) 丸山，木村 “マイクロＤＳＣによる火薬類の研究（第１報）硝酸エステルの発熱特性”防衛庁技術研究本部技報第 6696 号（1999，9）

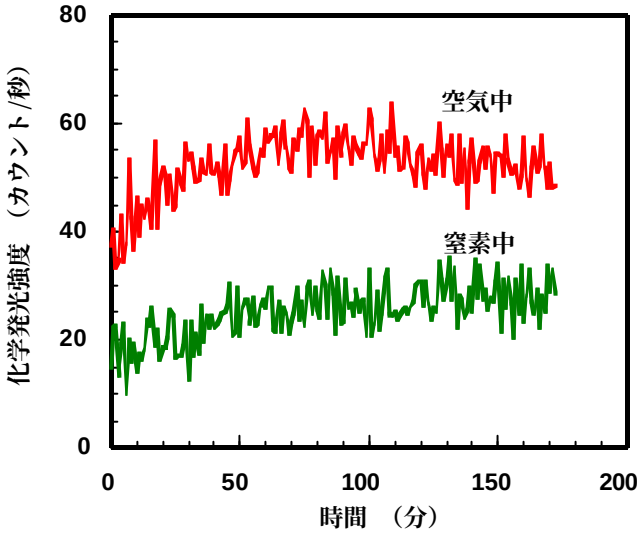
４．４　化学発光測定結果

a) **結果の一例**

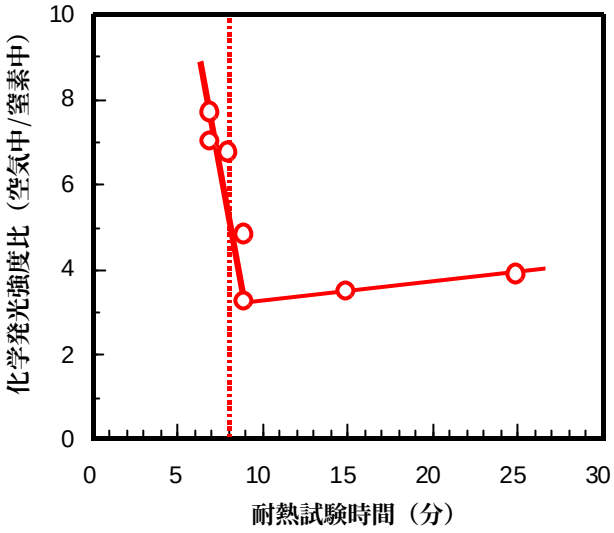
解説図８に窒素気流（70 ml/分），90℃の温度で測定した，シングルベース発射薬の経年に伴う化学発光強度-時間曲線の変化を示す。**解説図８**より，弾薬庫に貯蔵されたシングルベース発射薬の化学発光強度は，加熱初期に大きな発光ピークが見られ，このピーク高さは，経年数と直線的に比例することが分かった。この化学発光測定試験で得られたシングルベース発射薬の経年変化依存性は，爆発熱量試験においても同様な結果が得られた。**解説図９**に空気気流及び窒素気流，85℃の温度で測定したシングルベース発射薬の化学発光強度-時間曲線を示す。**解説図８**より，発射薬を空気中で測定した場合の化学発光強度は，窒素中で測定した結果より増大することが分かった。**解説図８**の結果より，空気中と窒素中での化学発光強度が大きく異なる発射薬は，外気にされられる環境で貯蔵される場合，空気酸化による発熱することで自然発火の危険性が高まることが分かった。**解説図１０**にニトログリセリンを含むダブルベース発射薬の 65℃の温度での空気気流中と窒素気流中での化学発光強度の比を火薬類取締法における耐熱試験結果に対してプロットしたものを示す。**解説図１０**より，耐熱試験時間が，9 分以上の発射薬に対しては，空気/窒素比が３～４の範囲にあるが，耐熱試験時間 8 分以下では，空気/窒素比が急激に増大することが分かった。この結果より，無煙火薬に含まれる安定剤として広く用いられているエチルセントラリットやジフェニルアミンが酸化防止剤として作用していることを示しており，合わせて，法定試験である耐熱試験における基準（耐熱試験時間 8 分）に科学的根拠を与えるものではないかと考えられる。



解説図8 3年，17年，28年経過シングルベース発射薬の発光強度曲線



解説図9　ダブルベース発射薬の空気中及び窒素中 85℃での化学発光強度曲線



解説図10　ダブルベース発射薬の空気中及び窒素中での化学発光強度比と耐熱試験時間との関係
（点線は耐熱試験における基準:8分）

b）参考文献

1) 木村，2．2．6．E．b “化学発光試験”，エネルギー物質ハンドブック，p．219，火薬学会編，共立出版社（1999．3）

2) 木村「弾火薬の安全寿命と性能寿命(その１）」Vol.18，No．10， pp．9-13，防衛技術ジャーナル（1998．10）

3) 森田，木村 “火薬類のライフサイクルの研究（第 2 報）発射薬の爆発熱量の測定結果と射撃試験結果の比較”，防衛庁技術研究本部技報 第 6717 号，(2000，5）